

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-184076

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl.

C07C243/38
A01N 37/24
C07C241/04
C07C255/57
C07C317/44
C07C323/62
C07D319/18
C07D327/06

(21)Application number : 04-336376

(71)Applicant : SANKYO CO LTD
NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1992

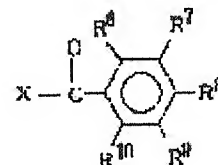
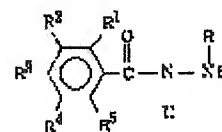
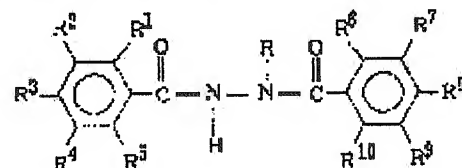
(72)Inventor : YANAI TOSHIAKI
TSUKAMOTO YOSHIHISA
SAWADA YOSHIHIRO
YOKOI SHINJI
SUGIZAKI HIROYASU
YANAGI MIKIO
WATABE TETSUO
MASUI AKIO

(54) NEW N, N'-DIBENZOYLHYDRAZINE DERIVATIVE AND INSECTICIDAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new compound useful as an insecticide in aspects of a paddy field, a farmland, an orchard, a forest and environmental sanitation and a controlling agent for parasites parasitic to man or animals.

CONSTITUTION: The compound of formula I [R is a 1-6C alkyl, 2-8C haloalkenyl, etc., substituted with 1-3 substituents selected from a group (α) of substituents (Cl, Br, I, 1-4C alkoxy, etc.); R1 to R5 and R6 to R10 are H, halogen, 1-6C alkyl, phenyl, 1-6C alkoxy, etc.], e.g. N-(5-methyl-1,4-benzodioxane-6-carbo)-N'-(3-chloro-2,2-dimethylpropyl)hydrazine. The compound of formula I is obtained by reacting a hydrazide compound of formula II with a benzoyl halide compound of formula III (X is halogen) in the presence of a base (e.g. KOH or triethylamine) in an inert solvent (e.g. hexane), preferably at an equimolar ratio.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	11.06.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3298954
[Date of registration]	19.04.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184076

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 243/38		9160-4H		
A 0 1 N 37/24	1 0 1	9159-4H		
C 0 7 C 241/04				
255/57		9357-4H		
317/44		7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-336376	(71) 出願人	000001856 三共株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月16日	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
		(72) 発明者	矢内 利明 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
		(72) 発明者	塚本 芳久 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
		(74) 代理人	弁理士 大野 彰夫
			最終頁に続く

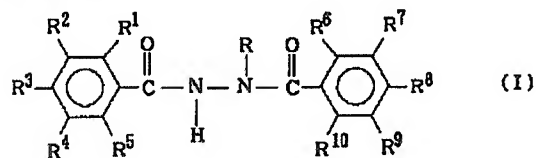
(54) 【発明の名称】 新規N, N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体及び殺虫組成物

(57) 【要約】

【目的】水田、畑地、果樹園、森林又は環境衛生場面における有害生物防除場面で、より大きい殺虫活性及び有益昆虫、環境等には害を及ぼさない性質を有し、かつ低毒性な化合物を見出すこと。

【構成】下記一般式 (I)

【化29】



【式中、R=C₂₋₈ ハロアルケニル基等、R¹ ~ R⁵ 及び R⁶ ~ R¹⁰=H、ハロゲン原子等、で表わされるN, N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体。

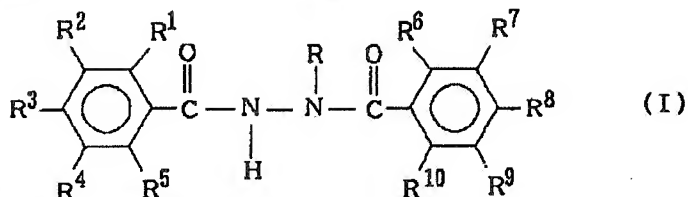
【効果】本発明のヒドラジン誘導体は、殺虫剤として利用することができる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(I)



【式中、Rは、下記置換基群αより選ばれた1～3個の同一又は異なった置換基で置換されたC₁₋₆アルキル基、C₂₋₈ハロアルケニル基、4～10員複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）、8～14員縮合多環式炭化水素基、7～10員架橋環式炭化水素基（但、当該4～10員複素環基、8～14員縮合多環式炭化水素基及び7～10員架橋環式炭化水素基は、下記置換基群βより選ばれた1～5個の同一又は異なった置換基で置換されていてもよい。）を示し、R¹～R⁵及びR⁶～R¹⁰は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₆アルキル基、フェニル基、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₆ハロアルキル基、C₁₋₆ハロアルコキシ基、C₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルコキシ基、C₂₋₆アルケニル基、C₂₋₆アルキニル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、フェノキシ基、カルボキシ基、C₁₋₆アルコキシカルボニル基、C₁₋₆アルキルカルボニル基、式-NR¹¹R¹²で表される基（式中、R¹¹及びR¹²は、同一又は異なって、水素原子、C₁₋₆アルキル基、フェニル基を示す。）又は式-S(O)_mR¹¹で表される基（式中、mは0、1又は2を表わし、R¹¹は前記と同意義を示す。）を示すか、或いは、R¹～R⁵及びR⁶～R¹⁰のうち隣接する基が一緒になって、一般式

【化2】-A-CR¹³R¹⁴-CR¹⁵R¹⁶-B-

（式中、A及びBは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子又はメチレンを示し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₄アルキル基、C₁₋₄アルコキシ基を示す。）で表される基又は一般式

【化3】-A-CR¹³R¹⁴-B-

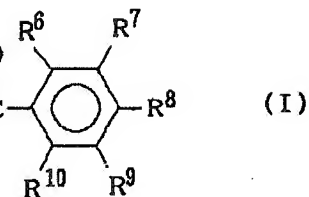
（式中、A、B、R¹³及びR¹⁴は前記と同意義を示す。）で表される基を形成する。】で表わされるN、N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体。

【置換基群α】塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁₋₄アルコキシ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、ベンゾイルオキシ基、フェニル基、5～10員単環及び縮合複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）

【但、当該ベンゾイルオキシ基、フェニル基及び5～10員単環及び縮合複素環基は、下記置換基群βより選ばれた1～5個の同一又は異なった置換基で置換されてい

*【化1】

*

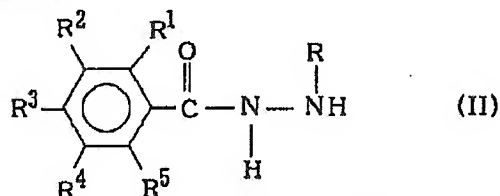


てもよい。】

【置換基群β】ハロゲン原子、C₁₋₄アルキル基

【請求項2】下記一般式(II)

【化4】



【式中、Rは、下記置換基群αより選ばれた1～3個の同一又は異なった置換基で置換されたC₁₋₆アルキル基、C₂₋₈ハロアルケニル基、4～10員複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）、8～14員縮合多環式炭化水素基、7～10員架橋環式炭化水素基（但、当該4～10員複素環基、8～14員縮合多環式炭化水素基及び7～10員架橋環式炭化水素基は、下記置換基群βより選ばれた1～5個の同一又は異なった置換基で置換されていてもよい。）を示し、R¹～R⁵は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₆アルキル基、フェニル基、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₆ハロアルキル基、C₁₋₆ハロアルコキシ基、C₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルコキシ基、C₂₋₆アルケニル基、C₂₋₆アルキニル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、フェノキシ基、カルボキシ基、C₁₋₆アルコキシカルボニル基、C₁₋₆アルキルカルボニル基、式-NR¹¹R¹²で表される基（式中、R¹¹及びR¹²は、同一又は異なって、水素原子、C₁₋₆アルキル基、フェニル基を示す。）又は式-S(O)_mR¹¹で表される基（式中、mは0、1又は2を表わし、R¹¹は前記と同意義を示す。）を示すか、或いは、R¹～R⁵のうち隣接する基が一緒になって、一般式

【化5】-A-CR¹³R¹⁴-CR¹⁵R¹⁶-B-

（式中、A及びBは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子又はメチレンを示し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₄アルキル基、C₁₋₄アルコキシ基を示す。）で表される基又は一般式

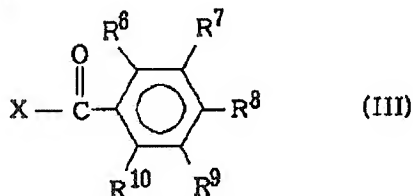
【化6】-A-CR¹³R¹⁴-B-

（式中、A、B、R¹³及びR¹⁴は前記と同意義を示す。）で表される基を形成する。】で表されるヒドラジ

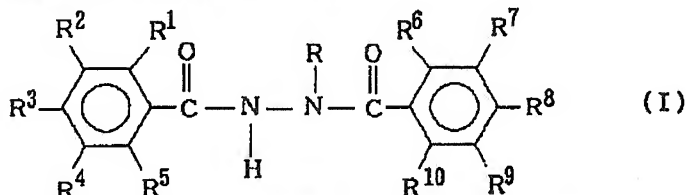
3

ド化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で、下記一般式(III)

【化7】



【式中、Xはハロゲン原子を示し、R⁶ ~ R¹⁰は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₆ アルキル基、フェニル基、C₁₋₆ アルコキシ基、C₁₋₆ ハロアルキル基、C₁₋₆ ハロアルコキシ基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルコキシ基、C₂₋₆ アルケニル基、C₂₋₆ アルキニル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、フェノキシ基、カルボキ*



【式中、R、R¹ ~ R⁶ 及びR⁶ ~ R¹⁰は前記と同意義を示す。】で表されるN、N' -ジベンゾイルヒドラジン誘導体の製造方法。

【置換基群α】塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁₋₄ アルコキシ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、ベンゾイルオキシ基、フェニル基、5 ~ 10員単環及び縮合複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）（但、当該ベンゾイルオキシ基、フェニル基及び5 ~ 10員単環及び縮合複素環基は、下記置換基群βより選ばれた1 ~ 5個の同一又は異なった置換基で置換されていてもよい。）

【置換基群β】ハロゲン原子、C₁₋₄ アルキル基

【請求項3】請求項1に記載のN、N' -ジベンゾイルヒドラジン誘導体を有効成分として含有する殺虫剤。

【請求項4】請求項1に記載のN、N' -ジベンゾイルヒドラジン誘導体を害虫に施用することを特徴とする殺虫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、殺虫活性を有する新規なヒドラジン誘導体に関するものであり、水田、畑地、果樹園、森林又は環境衛生場面における殺虫剤として利用することができる。また、該誘導体は人又は動物を寄生虫の障害から保護するために寄生虫防除剤としても利用することができる。

【0003】

10

*シ基、C₁₋₆ アルコキシカルボニル基、C₁₋₆ アルキルカルボニル基、式-NR¹¹R¹²で表される基（式中、R¹¹及びR¹²は、前記と同意義を示す。）又は式-S(O)mR¹¹で表される基（式中、m及びR¹¹は前記と同意義を示す。）を示すか、或いは、R⁶ ~ R¹⁰のうち隣接する基が一緒になって、一般式

【化8】 -A-CR¹³R¹⁴-CR¹⁵R¹⁶-B-

（式中、A、B、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、前記と同意義を示す。）で表される基又は一般式

【化9】 -A-CR¹³R¹⁴-B-

（式中、A、B、R¹³及びR¹⁴は前記と同意義を示す。）で表される基を形成する。】で表されるハロゲン化ベンゾイル化合物と反応させることからなる、下記一般式(I)

【化10】

【従来の技術】特開昭62-167747号公報、特開昭63-267752号公報及び特開平3-141245号公報には、N-置換-N、N' -ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載されている。しかし、これら公報には、本発明の誘導体については何ら記載されていない。

【0004】

30

【発明が解決しようとする課題】水田、畑地、果樹園、森林又は環境衛生場面における有害生物防除場で、より大きい殺虫活性及び有益昆虫、環境等には害を及ぼさない性質を有し、かつ低毒性な化合物が要求されている。また、最近では公知の殺虫剤、例えば有機リン剤、カーバメート剤、ピレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫が増大し、防除が困難となってきており、新しいタイプの薬剤が要求されている。

【0005】本発明は、有益昆虫、環境等には実質的に害を及ぼさず、低毒性で薬剤抵抗性害虫にも卓効を示す新しいタイプの殺虫性化合物及びそれを有効成分とする殺虫組成物を提供することを目的としている。

【0006】本発明者等は上記の目的を達成するため鋭意研究した結果、既知のN-置換-N、N' -ジアシルヒドラジン誘導体とは全く構造を異にする新規なN、N' -ジベンゾイルヒドラジン誘導体がすぐれた殺虫活性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

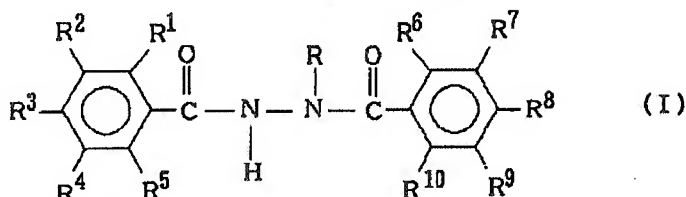
【発明の構成】

50

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 (I)

*【0009】
*【化11】



【0010】【式中、Rは、下記置換基群αより選ばれた1～3個の同一又は異なった置換基で置換されたC₁₋₆アルキル基、C₂₋₈ハロアルケニル基、4～10員複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）、8～14員縮合多環式炭化水素基、7～10員架橋環式炭化水素基（但、当該4～10員複素環基、8～14員縮合多環式炭化水素基及び7～10員架橋環式炭化水素基は、下記置換基群βより選ばれた1～5個の同一又は異なった置換基で置換されていてもよい。）を示し、R¹～R⁵及びR⁶～R¹⁰は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₆アルキル基、フェニル基、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₆ハロアルキル基、C₁₋₆ハロアルコキシ基、C₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルコキシ基、C₂₋₆アルケニル基、C₂₋₆アルキニル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、フェノキシ基、カルボキシ基、C₁₋₆アルコキシカルボニル基、C₁₋₆アルキルカルボニル基、式-NR¹¹R¹²で表される基（式中、R¹¹及びR¹²は、同一又は異なって、水素原子、C₁₋₆アルキル基、フェニル基を示す。）又は式-S(O)_mR¹¹で表される基（式中、mは0、1又は2を表わし、R¹¹は前記と同意義を示す。）を示すか、
或いは、R¹～R⁵及びR⁶～R¹⁰のうち隣接する基が一緒になって、一般式

【0011】

【化12】-A-CR¹³R¹⁴-CR¹⁵R¹⁶-B-

（式中、A及びBは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子又はメチレンを示し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₄アルキル基、C₁₋₄アルコキシ基を示す。）で表される基又は一般式

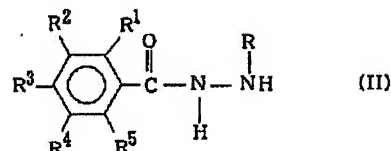
【0012】

【化13】-A-CR¹³R¹⁴-B-

（式中、A、B、R¹³及びR¹⁴は前記と同意義を示す。）で表される基を形成する。】で表わされるN、N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体、一般式 (I I)

【0013】

【化14】



【0014】【式中、R、R¹～R⁵は前記と同意義を示すか、或いは、R¹～R⁵のうち隣接する基が一緒になって、一般式

【0015】

【化15】-A-CR¹³R¹⁴-CR¹⁵R¹⁶-B-

（式中、A、B、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、前記と同意義を示す。）で表される基又は一般式

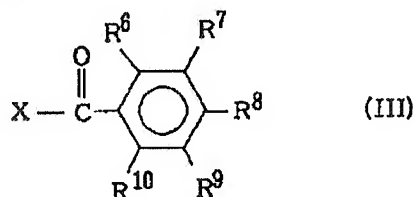
【0016】

【化16】-A-CR¹³R¹⁴-B-

（式中、A、B、R¹³及びR¹⁴は前記と同意義を示す。）で表される基を形成する。】で表されるヒドラジド化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で、下記一般式 (I I I)

【0017】

【化17】



【0018】【式中、Xはハロゲン原子を示し、R⁶～R¹⁰は、前記と同意義を示すか、或いは、R⁶～R¹⁰のうち隣接する基が一緒になって、一般式

【0019】

【化18】-A-CR¹³R¹⁴-CR¹⁵R¹⁶-B-

（式中、A、B、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、前記と同意義を示す。）で表される基又は一般式

【0020】

【化19】-A-CR¹³R¹⁴-B-

（式中、A、B、R¹³及びR¹⁴は前記と同意義を示す。）で表される基を形成する。】で表されるハロゲン化ベンゾイル化合物と反応させることからなる、前記一般式 (I) で表されるN、N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体の製造方法、前記一般式 (I) で表されるN、N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体を有効成分として含有する殺虫剤及び前記一般式 (I) で表されるN、

N'-ジベンゾイルヒドラジン誘導体を害虫に施用することを特徴とする殺虫方法である。

【0021】[置換基群 α] 塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁₋₄ アルコキシ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、ベンゾイルオキシ基、フェニル基、5~10員単環及び縮合複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）

〔但、当該ベンゾイルオキシ基、フェニル基及び5~10員単環及び縮合複素環基は、下記置換基群 β より選ばれた1~5個の同一又は異なった置換基で置換されていてもよい。〕

〔置換基群 β] ハロゲン原子、C₁₋₄ アルキル基

本発明の範囲において用語「C₁₋₆ アルキル」としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル等を挙げることができる。

【0022】本発明の範囲において用語「C₂₋₈ ハロアルケニル」としては、例えば、1-クロロビニル、1-フルオロビニル、1-ブロモビニル、2-クロロビニル、1, 2-ジクロロビニル、2, 2-ジクロロビニル、1, 2, 2-トリクロロビニル、2-クロロアリル、2-フルオロアリル、2-ブロモアリル、3-クロロアリル、3-フルオロアリル、2, 3-ジクロロアリル、3, 3-ジクロロアリル、3, 3-ジブロモアリル、2, 3, 3-トリクロロアリル、2-クロロメチルアリル、2-フルオロメチルアリル、2-クロロ-2-ブテニル、2-ブロモ-2-ブテニル、3-クロロ-2-ブテニル、3-ブロモ-2-ブテニル、2-クロロ-1-メチル-2-プロベニル、2-ブロモ-1-メチル-2-プロベニル、2-ブロモ-3-クロロ-1-メチルプロベニル、3-クロロ-3-ブテニル、4-クロロ-4-ヘキセニル、2-クロロ-1, 3-ジメチルブテニル、3-クロロ-3-オクテニル等を挙げることができる。

【0023】本発明の範囲において用語「4~10員複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）」としては、例えば、オキセタニル、フリル、チエニル、ピロリル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、テトラゾリル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチエニル、ピロリジニル、イミダゾリジニル、ピロリニル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアジニル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、ピロリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チオモルホリニル、オキソカニル、オキセカニル等を挙げることができる。

【0024】本発明の範囲において用語「8~14員縮

合多環式炭化水素基」としては、例えば、ビシクロ[3, 3, 0]オクタニル、ビシクロ[4, 3, 0]ノナニル、デカヒドロナフチル、インダニル、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1-イル、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2-イル、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフェナントレン-1-イル、ナフチル、アントリル等を挙げることができる。

【0025】本発明の範囲において用語「7~10員架橋環式炭化水素基」としては、例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプチル、ビシクロ[2, 2, 2]オクチル、ビシクロ[3, 2, 1]オクチル、ビシクロ[3, 3, 1]ノニル、アダマンチル等を挙げることができる。

【0026】本発明の範囲において用語「ハロゲン」としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

【0027】本発明の範囲において用語「C₁₋₆ アルコキシ」としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、n-ヘキシルオキシ等を挙げることができる。

【0028】本発明の範囲において用語「C₁₋₆ ハロアルキル」としては、例えば、クロロメチル、フルオロメチル、ヨウ化メチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロジフルオロメチル、2-クロロエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、2-フルオロエチル、クロロ-t-ブチル、フルオロ-t-ブチル、2-クロロヘキシル、4-クロロヘキシル等を挙げることができる。

【0029】本発明の範囲において、用語「C₁₋₆ ハロアルコキシ」としては、例えば、クロロメトキシ、フルオロメトキシ、ブロモメトキシ、ヨウ化メトキシ、トリクロロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、クロロジフルオロメトキシ、2-クロロエトキシ、2, 2, 2-トリクロロエトキシ、2-フルオロエトキシ、クロロ-t-ブトキシ、フルオロ-t-ブトキシ、2-クロロヘキシルオキシ、4-クロロヘキシルオキシ等を挙げることができる。

【0030】本発明の範囲において、用語「C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルキル」としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、t-ブトキシメチル、ヘキシルオキシメチル、1-メトキシエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエチル、6-メトキシヘキシル等を挙げることができる。

【0031】本発明の範囲において用語「C₁₋₆ アルコキシC₁₋₆ アルコキシ」としては、例えば、メトキシメトキシ、エトキシメトキシ、t-ブトキシメトキシ、ヘキシルオキシメトキシ、1-メトキシエトキシ、2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシ、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエトキシ、6-メトキシヘキシルオ

9

キシ等を挙げることができる。

【0032】本発明の範囲において用語「C₂₋₆ アルケニル」としては、例えば、ビニル、プロベニル、2-メチル-1-プロベニル、アリル、1-ブテニル、2-メチル-1-ブテニル、2-ヘキセニル等を挙げることができる。

【0033】本発明の範囲において用語「C₂₋₆ アルキニル」としては、例えば、エチニル、プロピニル、2-プロピニル、1-ヘキシニル等を挙げることができる。

【0034】本発明の範囲において用語「C₁₋₆ アルコキシカルボニル」としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル等を挙げることができる。

【0035】本発明の範囲において用語「C₁₋₆ アルキルカルボニル」としては、例えば、アセチル、プロピオニル、イソプロピオニル、ピバロイル、ブチリル、ヘプタノイル等を挙げることができる。

【0036】本発明の範囲において用語「C₁₋₄ アルキル」としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル等を挙げることができる。

【0037】本発明の範囲において用語「C₁₋₄ アルコ*

10

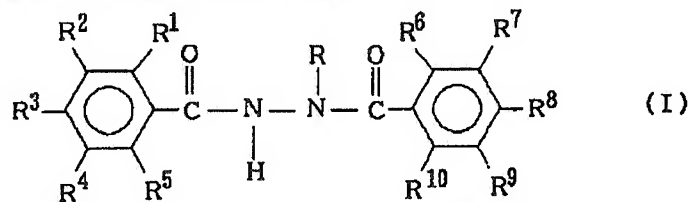
*キシ」としては、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ等を挙げることができる。

【0038】本発明の範囲において用語「5~10員単環及び縮合複素環基（当該複素環は、酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を1乃至3個含む。）」としては、例えば、フリル、チエニル、プロリル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、テトラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアジニル、チエノフラニル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノリル、キノキサリニル、オキサゾリニル、ピラニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチエニル、ピロリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チオモルホリニル、イミダゾリジニル、クロマニル等を挙げることができる。

【0039】本発明の代表的化合物としては、例えば、表1~表3に記載する化合物を挙げることができるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0040】

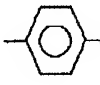
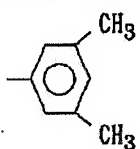
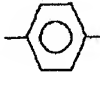
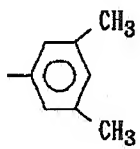
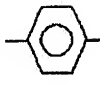
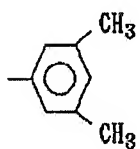
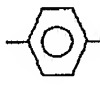
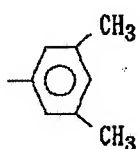
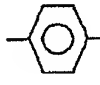
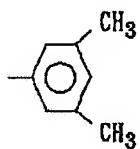
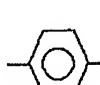

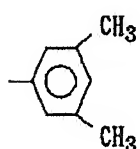
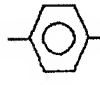

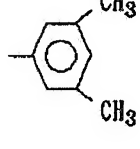
【化20】



(I)

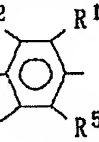
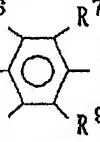

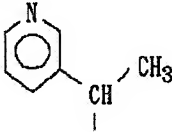
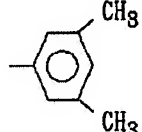

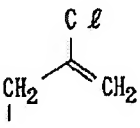
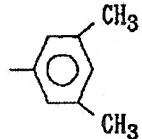

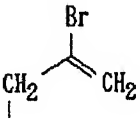
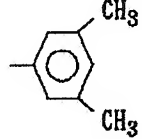


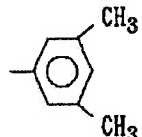


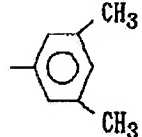

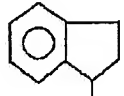
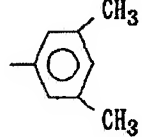

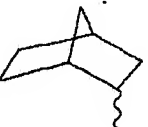
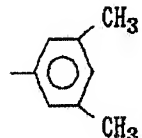
【0041】

【表1】

No	$\begin{array}{c} R^2 \quad R^1 \\ \quad \\ R^3 - \text{C}_6\text{H}_2 - R^4 \\ \quad \\ R^4 \quad R^5 \end{array}$	R	$\begin{array}{c} R^6 \quad R^7 \\ \quad \\ R^{10} - \text{C}_6\text{H}_2 - R^9 \end{array}$	融点 (°C)
8	C_2H_5 - 	$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \end{array}$		
9	C_2H_5 - 	$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \end{array}$		
10	C_2H_5 - 	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \end{array}$		
11	C_2H_5 - 	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - C - Cl \\ \quad \\ \quad CH_3 \end{array}$		
12	C_2H_5 - 	$\begin{array}{c} OCH_3 \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \end{array}$		
13	C_2H_5 - 	 $\begin{array}{c} CH_3 - C - CH_3 \\ \end{array}$		
14	C_2H_5 - 	 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH \end{array}$		119~123

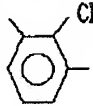
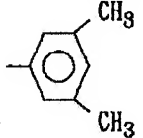
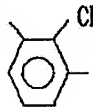
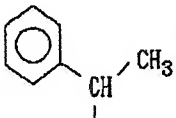
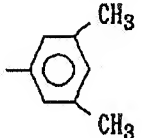
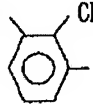
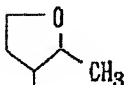
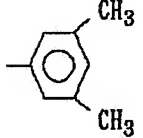
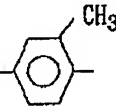
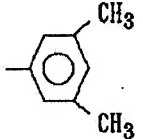
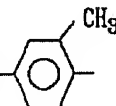
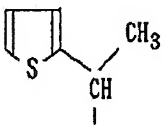
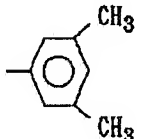
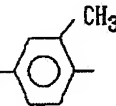
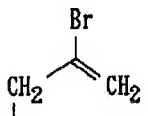
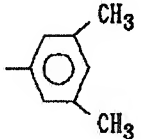
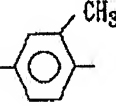

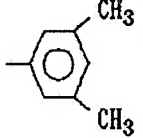
【0043】

【表3】

No	$\begin{array}{c} R^2 \\ R^3 \end{array}$  $\begin{array}{c} R^1 \\ R^4 \\ R^5 \end{array}$	R	$\begin{array}{c} R^6 \\ R^7 \\ R^8 \\ R^9 \\ R^{10} \end{array}$ 	融点 (°C)
15	C_2H_5 			
16	C_2H_5 			
17	C_2H_5 			
18	C_2H_5 			
19	C_2H_5 			
20	C_2H_5 			
21	C_2H_5 			

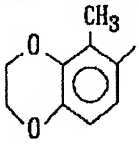

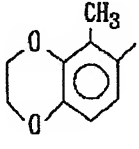
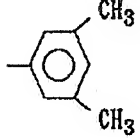
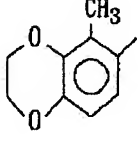
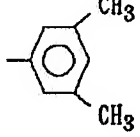
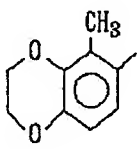
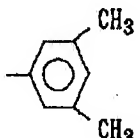
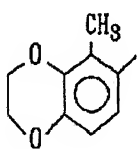
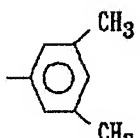
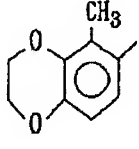
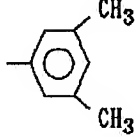
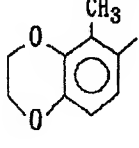
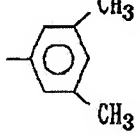
【0044】

【表4】

No	$\begin{array}{c} R^2 \\ R^3 \quad R^1 \\ R^4 \quad R^5 \end{array}$	R	$\begin{array}{c} R^6 \\ R^7 \\ R^8 \\ R^9 \\ R^{10} \end{array}$	融点 (°C)
22		$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \end{array}$		
23				
24				
25		$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \end{array}$		
26				
27				
28				

【0045】

【表5】

No.	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R^2 \quad R^1 \\ \quad \\ R^3 - C_6H_2 - R^5 \\ \quad \\ R^4 \end{array}$ </div>	R	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R^6 \quad R^7 \\ \quad \\ R^{10} - C_6H_2 - R^9 \end{array}$ </div>	融点 (°C)
36		$\begin{array}{c} Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \end{array}$		
37		$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \end{array}$		
38		$\begin{array}{c} Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \end{array}$		168~170
39		$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \end{array}$		175~178
40		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - C - Cl \\ \quad \\ \quad \quad CH_3 \end{array}$		113~115
41		$ClCH_2 - \underset{ }{\underset{H}{C}} - C(CH_3)_3$		
42		$\begin{array}{c} Br \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \end{array}$		

【0047】

【表7】

|
|

【0 0

||
||

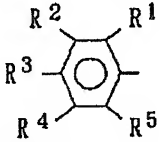
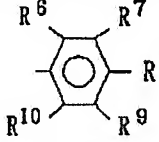
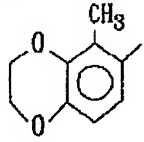
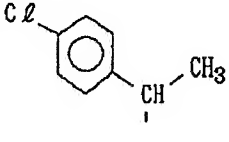
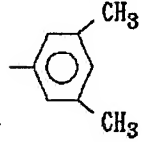
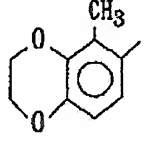
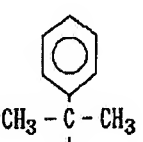
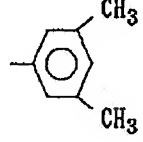
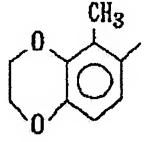
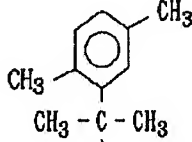
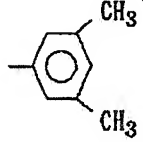
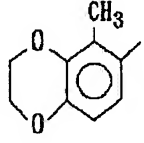
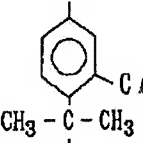
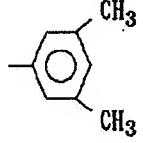
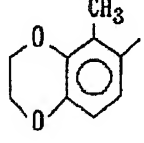
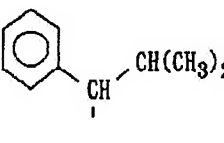
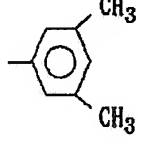
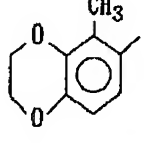
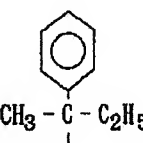
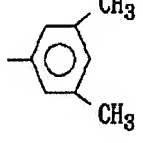
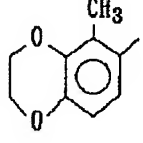
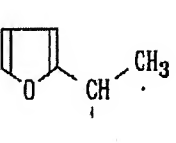
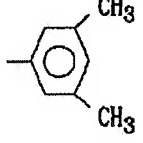
25

26

Na	$ \begin{array}{c} R^2 \quad R^1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^4 \quad R^5 \end{array} $	R	$ \begin{array}{c} R^6 \quad R^7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^{10} \quad R^9 \end{array} $	融点 (°C)
50		$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} $		241~243
51		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \end{array} $		
52		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $		
53		$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \end{array} $		
54		$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} $		
55		$ \begin{array}{c} \text{CHO} - \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \end{array} $		
56		$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OC} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \end{array} $		

【0049】

【表9】

No		R		融点 (°C)
63				198~203
64				
65				
66				
67				
68				232~235
69				

【0051】

【表11】

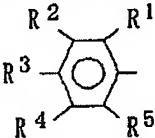
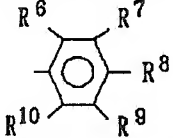
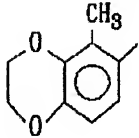
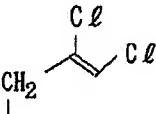
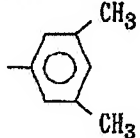
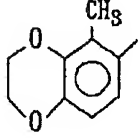
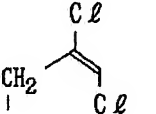
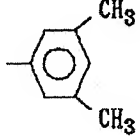
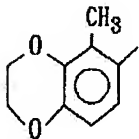
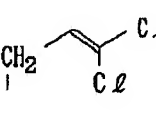
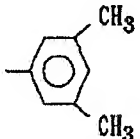
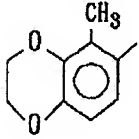
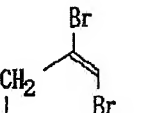
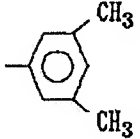
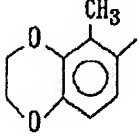
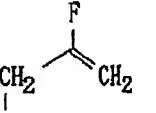
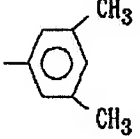
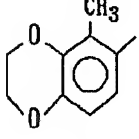
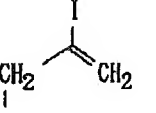
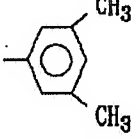
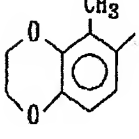
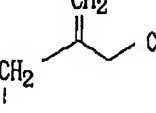
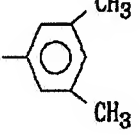
No	<div style="text-align: center;"> $\begin{matrix} R^2 & R^1 \\ & \\ R^3 - C_6H_2 - R^4 \\ & \\ R^4 & R^5 \end{matrix}$ </div>	R	<div style="text-align: center;"> $\begin{matrix} R^6 & R^7 \\ & \\ R^{10} - C_6H_2 - R^8 \\ & \\ R^9 & R^9 \end{matrix}$ </div>	融点 (°C)
84				
85				
86				
87				アモルファス
88				144~147
89				165~168
90				160~165

【0054】

【表14】

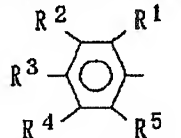
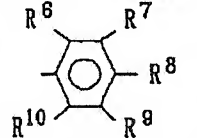
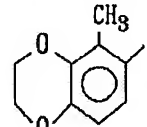
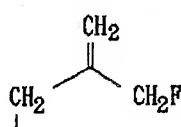
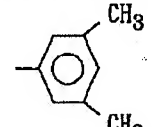
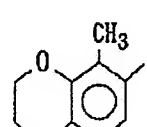
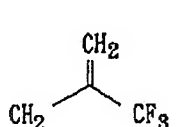
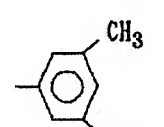
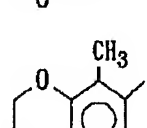
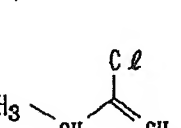
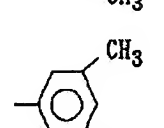
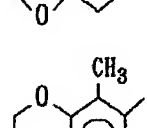
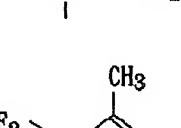
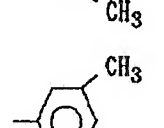
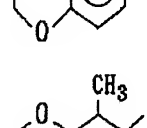
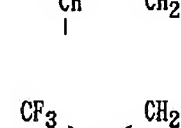
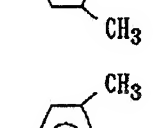
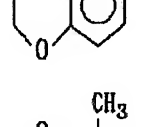
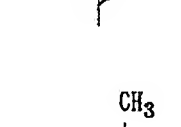
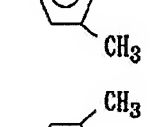
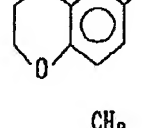
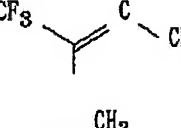
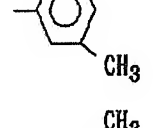
37

38

No		R		融点 (°C)
91				229~231
92				156~159
93				148~152
94				
95				
96				
97				157~159

【0055】

40 【表15】

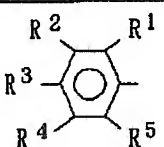
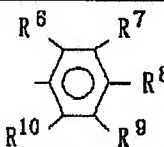
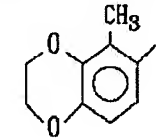
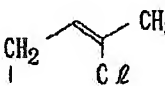
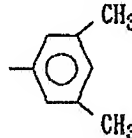
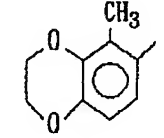

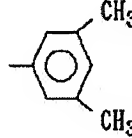
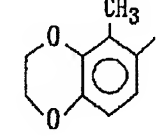
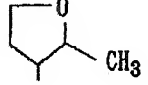
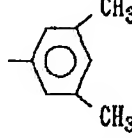
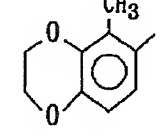
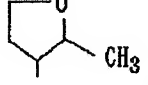
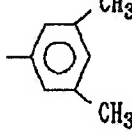
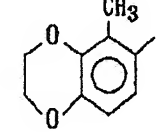
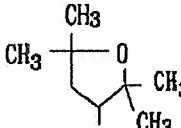
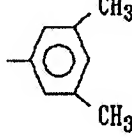
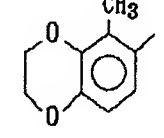
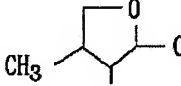
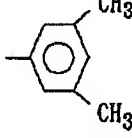
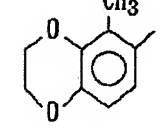

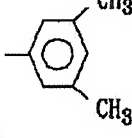
No		R		融点 (°C)
98				
99				
100				
101				
102				
103				
104				

【0056】

40 【表16】

41

42

No		R		融点 (°C)
105				189~192
106				203~206
107		 異性体A		193~199
108		 異性体B		145~149
109				222~225
110				
111				

【0057】

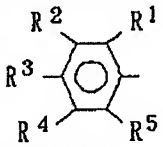
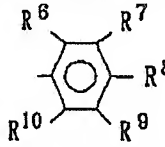
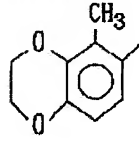
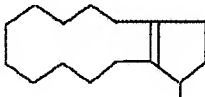
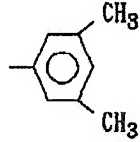
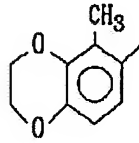
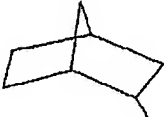
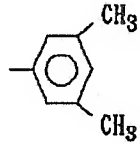
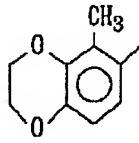
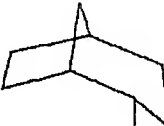
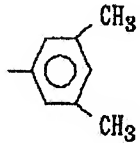
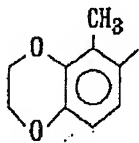

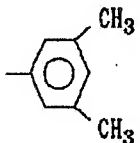
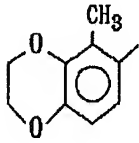

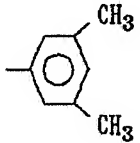
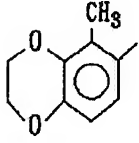
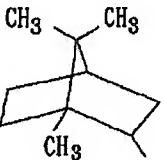
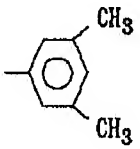
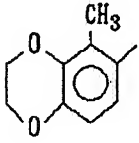
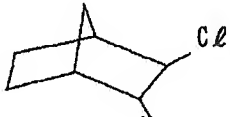
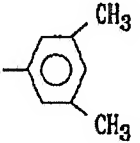
40 【表17】

【

【006】

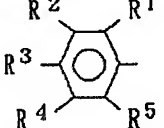
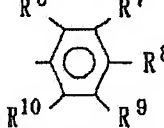
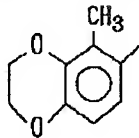
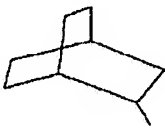
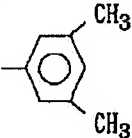
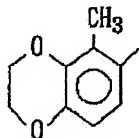
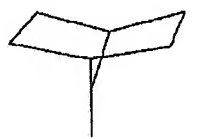
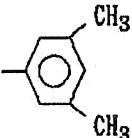
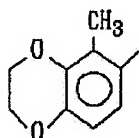
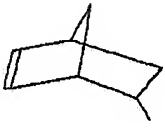
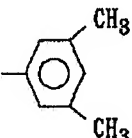
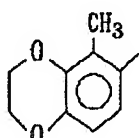
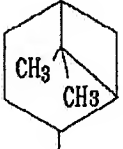
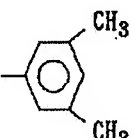
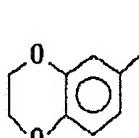
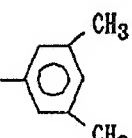
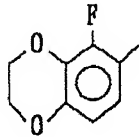
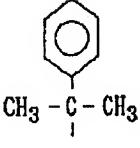
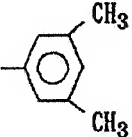
51

52

No		R		融点 (°C)
140				252~254
141				
142				
143				
144				
145				
146				

【0062】

【表22】

No	$\begin{array}{c} R^2 \\ R^3 \end{array}$  $\begin{array}{c} R^1 \\ R^4 \\ R^5 \end{array}$	R	$\begin{array}{c} R^6 \\ R^7 \\ R^8 \\ R^9 \\ R^{10} \end{array}$ 	融点 (°C)
147				
148				
149				
150				
151		$\begin{array}{c} \text{C} \ell \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \end{array}$		
152				

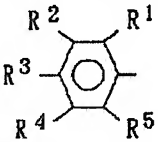
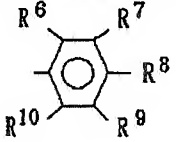
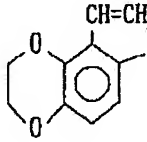
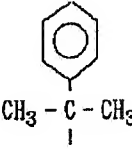
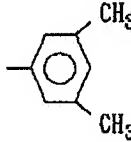
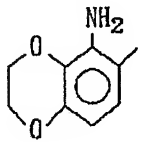
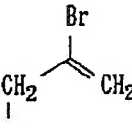
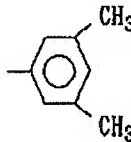
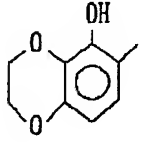
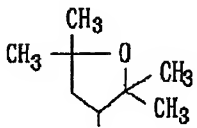
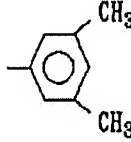
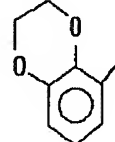

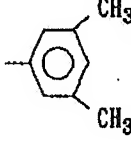
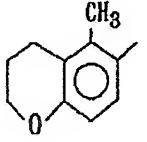
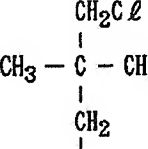
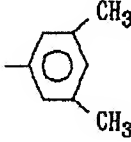
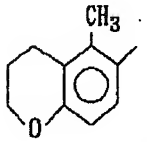
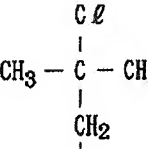
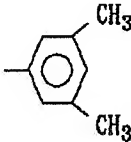
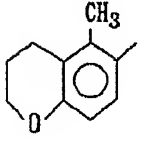
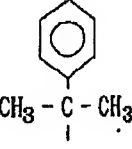
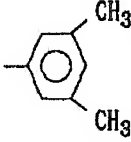
【0063】

40 【表23】

【

57

58

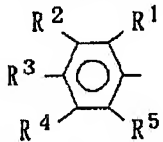
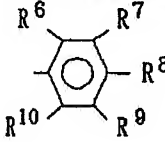
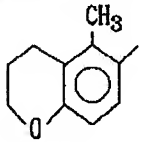
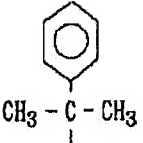
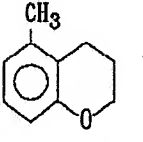
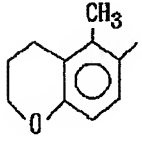
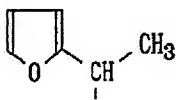
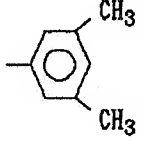
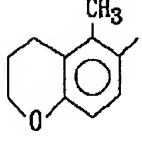
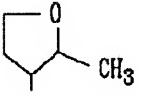
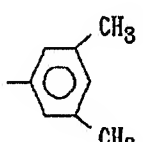
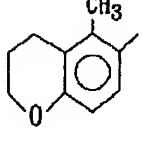
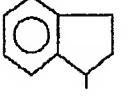
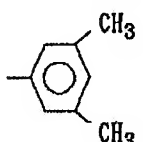
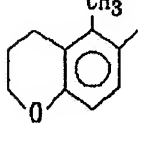
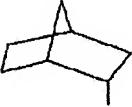
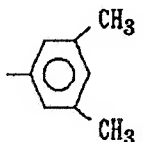
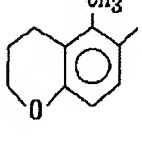
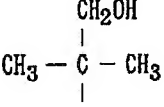
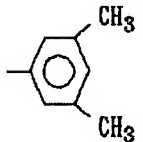
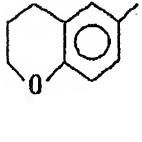
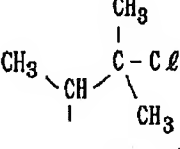
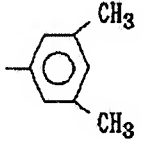
No		R		融点 (°C)
160				
161				
162				
163				
164				
165				
166				239~243

【0065】

【表25】

59

60

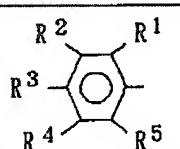
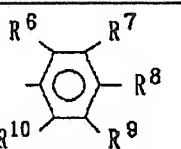
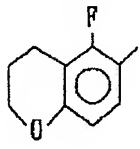
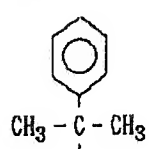
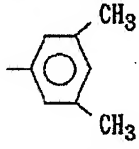
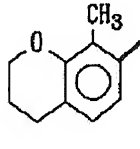
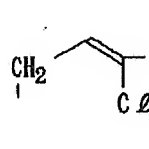
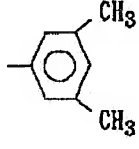
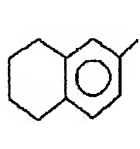
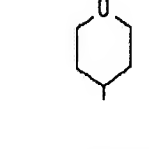
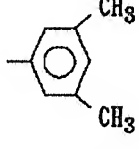
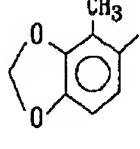
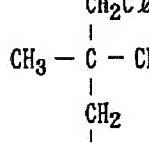
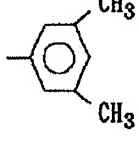
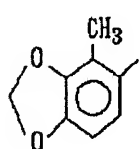
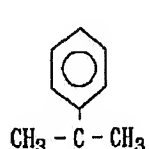
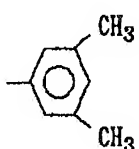
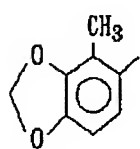
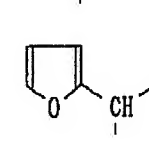
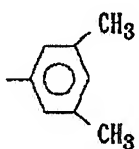
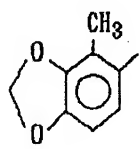
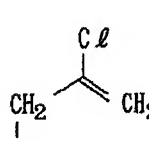
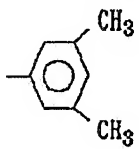
No		R		融点 (°C)
167				246~250
168				
169				
170				
171				
172				
173				

【0066】

40 【表26】

61

62

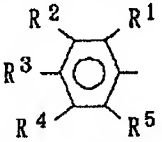
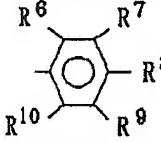
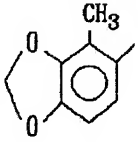

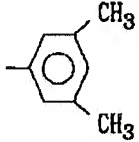
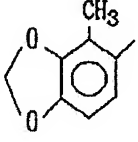
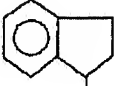
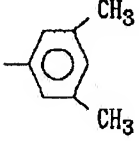
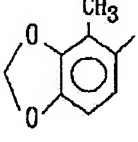
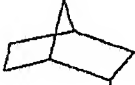
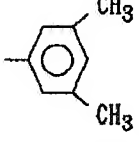
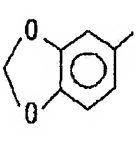
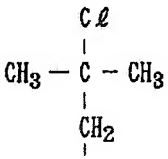
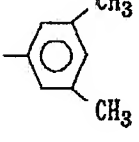
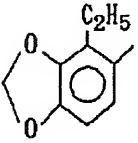
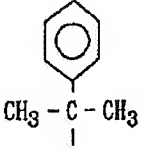
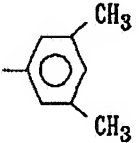
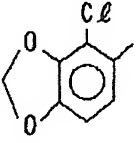

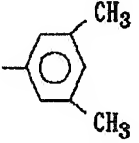
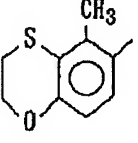
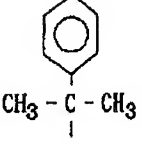
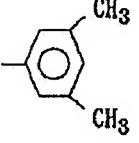
No		R		融点 (°C)
174				
175				
176				
177				
178				
179				
180				

【0067】

40 【表27】

63

64

No.		R		融点 (°C)
181				
182				
183				
184				
185				
186				
187				

[0068]

[表28]

【0070】

[[

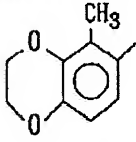

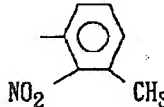
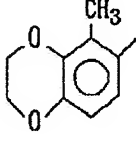
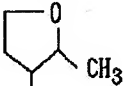
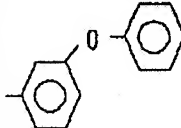
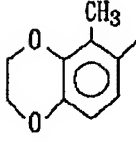

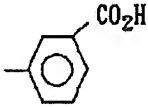
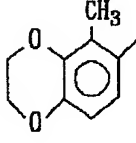
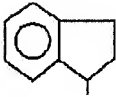
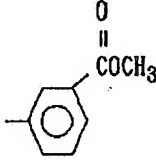
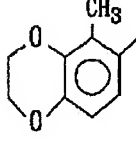
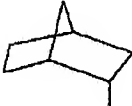
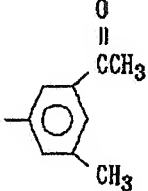
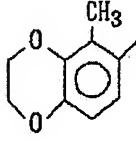
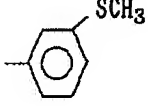
.

||

..

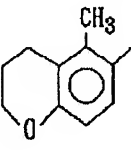
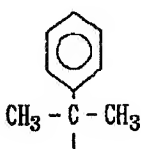
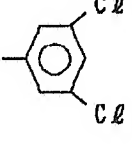
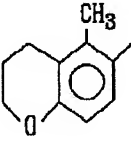
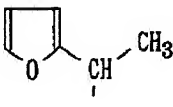
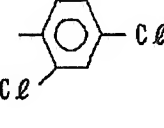
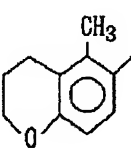

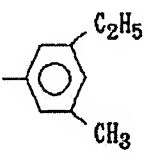
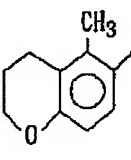
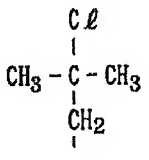
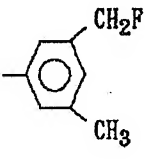
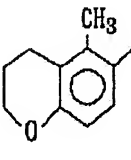
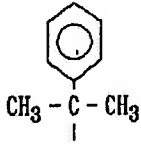
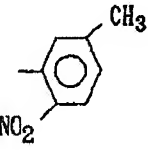
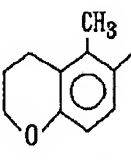
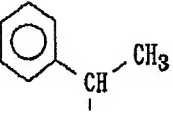
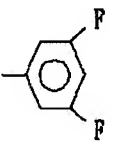
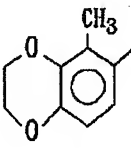
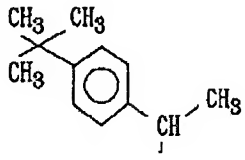
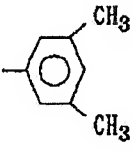
..

..

No	$\begin{array}{c} R^2 \\ R^3 \quad \text{C}_6H_2 \quad R^1 \\ R^4 \quad R^5 \end{array}$	R	$\begin{array}{c} R^6 \quad R^7 \\ R^8 \quad R^9 \\ R^{10} \end{array}$	融点 (°C)
209				
210				
211				
212				
213				
214		$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_2 \end{array}$		

【0072】

40 【表32】

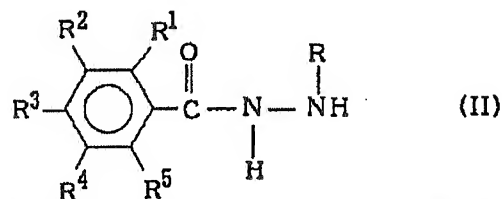
No	$\begin{array}{c} R^2 \\ R^3 \quad \text{C}_6H_2 \quad R^1 \\ R^4 \quad R^5 \end{array}$	R	$\begin{array}{c} R^6 \quad R^7 \\ R^8 \quad \text{C}_6H_2 \quad R^9 \\ R^{10} \end{array}$	融点 (°C)
215				240~242
216				
217				
218				
219				
220				
221				

【0073】本発明に係る一般式(I)の化合物は以下の方法で製造することができる。

【0074】すなわち、一般式(II)

【0075】

【化21】



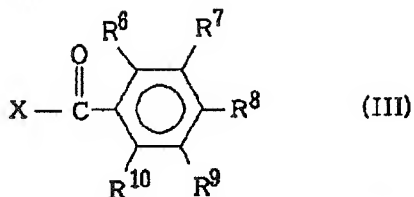
【0076】【式中、R及びR¹～R⁵は前記と同意義を示す。】で表わされるヒドラジド化合物を、一般式

50 (III)

75

【0077】

【化22】



【0078】【式中、 $R^6 \sim R^{10}$ 及びXは前記と同意義を示す。】で表わされるハロゲン化ベンゾイル化合物とを、溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより、一般式(I)の化合物を得ることができる。

【0079】反応には一般式(II)の化合物と一般式(III)の化合物とを任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比か又はほぼ等モル比で使用する。

【0080】溶媒としては反応物に対して不活性な溶媒を用いることができる。不活性な溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロ*20

76

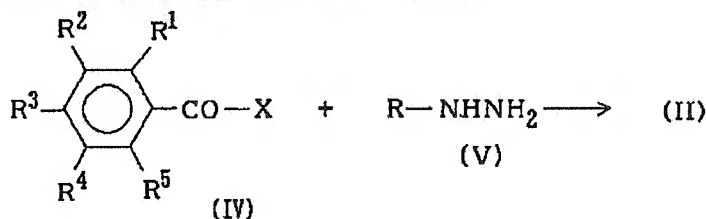
*ホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類等が挙げられる。また、これらの混合溶媒及びこれらと水との混合溶媒を用いることもできる。

【0081】使用される塩基としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基を使用することができる。トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基を用いた場合は大過剰に用いて溶媒として使用することもできる。塩基の量は化学量論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは化学量論量かそれより1.0~5.0倍過剰な量を用いる。反応温度は、-20℃から溶媒の沸点で行なうことができるが、好ましくは-5℃~50℃である。N, N'-ジメチルアミノピリジン等の触媒を反応系中に添加することもできる。

【0082】一般式(I)の化合物を製造するために用いられる一般式(II)の化合物は、下記反応式

【0083】

【化23】



【0084】【式中、 $R, R^1 \sim R^5$ 及びXは前記と同意義を示す。】で示すように、一般式(V)で表わされるヒドラジンと対応する一般式(IV)で表わされるベンゾイルハライドとを反応させることにより得ることができる。

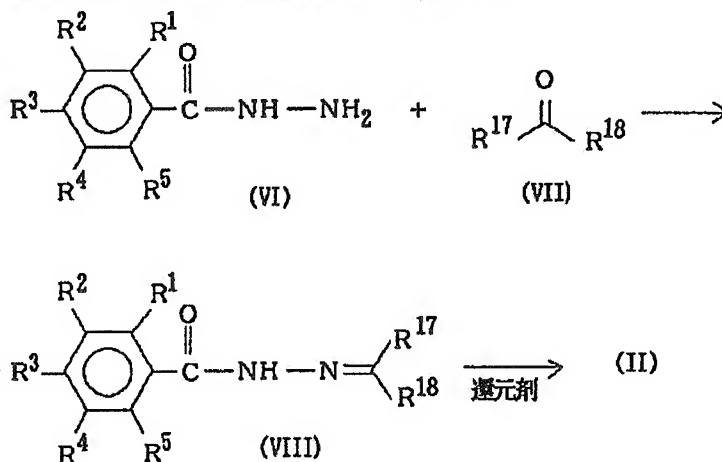
【0085】該反応の条件、例えば溶媒、反応温度等※

※は、一般式(II)の化合物と一般式(III)の化合物との反応に用いられる条件と同様である。

【0086】また、一般式(II)の化合物は、下記反応式

【0087】

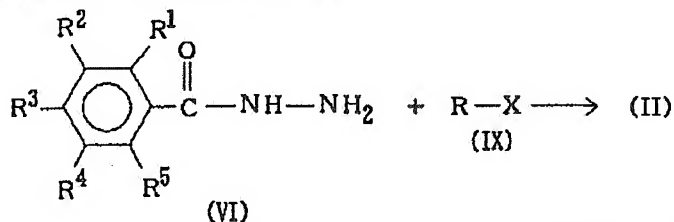
【化24】



【0088】【式中、 $R^1 \sim R^5$ は前記と同意義を示し、 R^{17} 及び R^{18} は、同一又は異なって、水素原子、 C_{1-6} アルキル、置換された C_{1-6} アルキル(但、置換基

は、同一又は異なった1~3個の塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 C_{1-4} アルコキシ、ヒドロキシ、ホルミル、ベンゼン環が1~5個のハロゲン又は C_{1-4} アルキ

ルで置換されていても良いベンゾイルオキシ、1～5個のハロゲン又はC₁₋₄ アルキルで置換されていても良い5～10員の単環又は縮合複素環（当該環は、ヘテロ原子として、1～3個の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子を含む）である。）、1～5個のハロゲン又はC₁₋₄ アルキルで置換されていても良いフェニル、1～5個のハロゲン又はC₁₋₄ アルキルで置換されていても良い5～10員の単環又は縮合複素環（当該環は、ヘテロ原子として、1～3個の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子を含む）、C₂₋₇ ハロアルケニル、C₂₋₆ アルケニルを表わすか、又は、R¹⁷とR¹⁸が、それらの結合している炭素原子と一緒に1～5個のハロゲン又はC₁₋₄ アルキルで置換されていても良い4～10員の複素環（当該環は、ヘテロ原子として、1～3個の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子を含む）、1～5個のハロゲン又はC₁₋₄ アルキルで置換されていても良い8～14員の縮合多環式炭化水素基、1～5個のハロゲン又はC₁₋₄ アルキルで置換されていても良い7～10員の架橋環式炭化水素基を表わす。但、R¹⁷及びR¹⁸の一方が水素原子又はC₁₋₅ アルキルである場合、他方は水素原子又はC₁₋₅ アルキルではなく、R¹⁷及びR¹⁸の一方が置換されたC₁₋₅ アルキルであり、かつ、他方がC₁₋₅ アルキル又は置換されたC₁₋₅ アルキルである場合、R¹⁷とR¹⁸の置換基を除いたアルキル基部分の炭素の総数は2～5個であり、R¹⁷及びR¹⁸の一方がC₂₋₇ ハロアルケニルである場合、他方は水素原子、C₁₋₅ アルキル、C₁₋₅ ハロアルキル、C₂₋₅ アルケニル又はC₂₋₅ ハロアルケニルであり、かつR¹⁷とR¹⁸の炭素の総数は3～7個であり、R¹⁷及びR¹⁸の一方がC₂₋₆ アルケニルの場合、他方はC₁₋₅ ハロアルキルであり、かつ、R¹⁷とR¹⁸の炭素の総数は3～7個である]に従つ*



【0095】[式中、R、R¹～R⁵及びXは前記と同意義を示す。]に従って、一般式(VI)の化合物を一般式(IX)のハライドと反応させることによって得ることができる。

【0096】反応には一般式(VI)の化合物と一般式(IX)の化合物とを任意の割合で使用することができるが、好ましくは(VI)の化合物に対して(IX)の化合物を1～5当量使用する。

【0097】反応は、通常は溶媒の存在下で行なわれる。使用される溶媒としては、反応に副作用を及ぼさないものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、

*て、一般式(VI)の化合物を一般式(VII)のケトン又はアルデヒドと反応させ、得られた中間生成物(VIII)を不活性溶媒中還元剤と反応させることによって得ることができる。

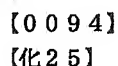
【0089】一般式(VI)と(VII)の化合物の反応は、無溶媒又は、メタノール、エタノールのようなアルコール類、トルエン、ベンゼンのような炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトニトリルのようなニトリル類、N、N-ジメチルホルムアミドのようなアミド類等の溶媒中で、場合により酢酸やトリフルオロ酢酸のような有機酸の存在下で行なう。

【0090】反応には一般式(VI)の化合物と一般式(VII)の化合物を任意の割合で使用することができ、反応温度は-20℃から150℃であり、好ましくは-5℃から50℃である。

【0091】また化合物(VIII)の還元は、シアノ水素化ホウ素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、ジボラン等の還元剤を用いて、場合により酢酸、トリフルオロ酢酸等の触媒を存在させて、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド等の不活性溶媒中で実施する。

【0092】還元剤の使用量は1当量から過剰量であり、好ましくは1当量から5当量である。反応温度は-20℃から100℃であり、好ましくは-5℃から50℃である。

【0093】また一般式(II)の化合物は、下記反応式



キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルフォキシド等のスルフォキシド類等を挙げることができる。これらの混合溶媒及びこれらと水との混合溶媒を用いることもできる。

【0098】反応は、通常は塩基の存在下で行なわれる。使用される塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム

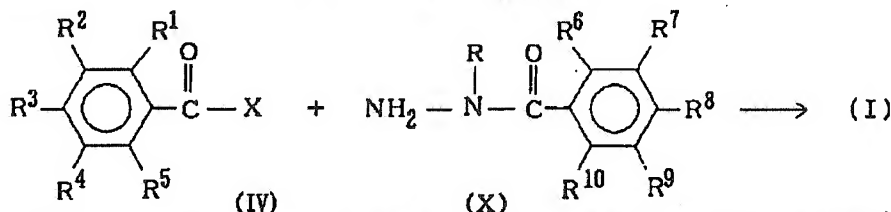
ム、水素化ナトリウム等の無機塩基、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基等を挙げることができる。ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基を用いた場合は大過剰に用いて溶媒として使用することもできる。塩基の量は化学量論量又は大過剰に用いることができるが、好ましくは、化学量論量かそれよりも1~5倍量過剰な量を用いる。

*【0099】反応温度は、-78℃から150℃で行なうことができるが、好ましくは-5℃から100℃である。

【0100】また、一般式(I)の化合物は、下記反応式

【0101】

【化26】



【0102】【式中、R、R¹~R⁵、R⁶~R¹⁰及びXは前記の意味を表わす】に従って、一般式(IV)で表わされるベンゾイルハライドと下記一般式(X)で表わされるヒドラジドとを反応させることによっても得ることができる。

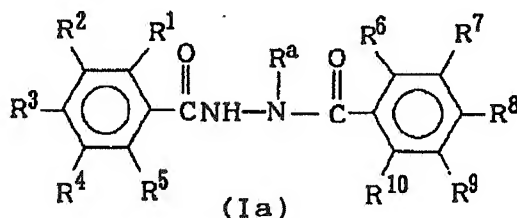
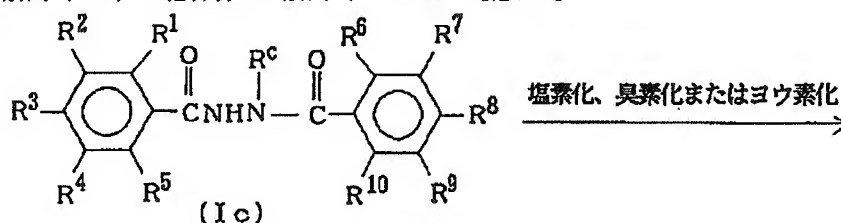
【0103】該反応の条件、例えば、溶媒、反応温度等は、前記した一般式(II)の化合物と一般式(II)*20

※I)の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

【0104】また、本発明化合物(I)に包含される式(Ia)及び(Ib)の化合物は、本発明化合物(I)に包含される式(Ic)の化合物を塩素化、臭素化、ヨウ素化又は酸化することによっても得ることができる。

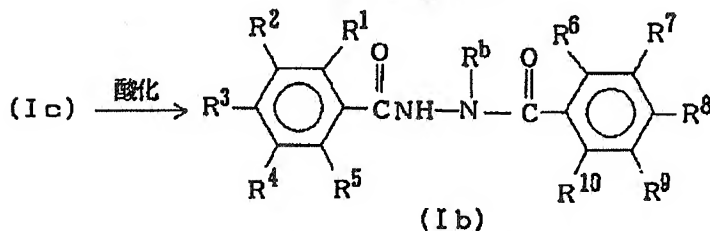
【0105】

【化27】



【0106】

★ ★ 【化28】



【0107】【式中、R¹~R¹⁰は前記と同意義を示し、R^aは、1~3個の同一又は異なった塩素、臭素、ヨウ素で置換されたC₁₋₆アルキル基、R^bは、1~3個のホルミル基で置換されたC₁₋₆アルキル基、R^cは、1~3個のヒドロキシ基で置換されたC₁₋₆アルキル基を示す。】塩素化、臭素化、ヨウ素化の場合において、塩素化剤、臭素化剤、ヨウ素化剤としては、ヒドロキシ基を塩素、臭素、ヨウ素に変換する際に用いられる

ものであれば特に限定はされない。

【0108】好ましくは、例えば、トリフェニルホスフィン-四塩化炭素、三塩化リン、塩化チオニル、トリフェニルホスフィン-四臭化炭素、三臭化リン、臭化チオニル、プロモトリメチルシラン、クロロトリメチルシラン-ヨウ化ナトリウム、ヨウ化メチルー亜リン酸トリフェニル等を挙げることができる。

【0109】塩素化剤、臭素化剤、ヨウ素化剤の使用量

は、化合物(Ic)に対して通常1~10倍モル、好適には1~4倍モルである。

【0110】反応は、溶媒の存在化で行なってもよく、溶媒としては反応に副作用をおよぼさないものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン等の炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、並びに

これらの溶媒の混合物が挙げられる。

【0111】反応温度は、特に限定はなく、通常-70℃~100℃である。

【0112】反応時間は、通常15分~一昼夜程度である。

【0113】酸化の場合において、酸化剤としては、ヒドロキシ基をホルミル基に変換する際に用いられるものであれば特に限定はなく、例えば、酸化クロム、酸化クロム-ピリジン錯体、ピリジニウムジクロメート(PDC)、ピリジニウムクロクロメート(PCC)、塩化

オキサリルトリエチルアミン-ジメチルスルホキシド(Swern酸化剤)等が用いられる。

【0114】酸化剤は通常化合物(Ic)に対して1~100当量、好適には1~10当量使用する。

【0115】反応は通常は溶媒中で行なわれる。溶媒の種類は、反応に副作用をおよぼさないものであれば特に限定はなく、例えば、ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル等、酢酸

エチル等のエステル類、並びにこれらの溶媒の混合物等を挙げることができる。

【0116】反応温度は、通常-70℃~100℃である。

【0117】反応時間は、通常30分~一昼夜である。

【0118】一般式(I)の化合物及び一般式(II)の化合物の製造時における反応混合物は、充分な時間攪拌され通常の後処理例えば抽出、水洗、乾燥、溶媒留去等の過程により目的物が回収される。簡単な溶媒洗いを

するだけで充分な場合が多いが、必要があれば再結晶又はカラムクロマトグラフィーにより精製を行うことができる。

【0119】本発明の一般式(I)の化合物を使用する場合、使用目的に応じてそのまま又は効果を助長若しくは安定にするために農業補助剤を混用して、農業製造分野において一般に行なわれている方法により、粉剤、細粒剤、粒剤、水和剤、フロアブル剤、乳剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、加熱燻蒸剤(蚊取線香、電気蚊取等)、フオグリング等の煙霧剤、非加熱燻蒸剤、毒餌等の任意の製剤形態の組成物にして使用でき

る。

【0120】これらの種々の製剤は実際の使用に際しては、直接そのまま使用するか、又は水で所望の濃度に希釈して使用することができる。

【0121】ここに言う農業補助剤としては、担体(希釈剤)及びその他の補助剤例えば展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤、崩壊剤等を挙げることができる。液体担体としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ブタノール、オクタノール、グリコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサノン、動植物油、脂肪酸、脂肪酸エステル等又は灯油、軽等の石油分留物や水等が挙げられる。

【0122】固体担体としては、クレイ、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、蛭石等が挙げられる。

【0123】また乳化剤又は分散剤としては、通常界面活性剤が使用され、例えば高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0124】また、展着剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等があげられ、湿展剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルジアルキルスルホサクシネート等があげられ、固着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等があげられ、崩壊剤としてはリグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0125】さらにこれら本発明化合物は、2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫力を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、例えばアレスリン、フタルスリン、パーメスリン、デルタメスリン、フェンバレート、シクロプロトリン等のピレスロイド及び各種異性体、除虫菊エキス、DDVP(ジクロロボス)、フェニトロチオン、ダイアジノン、テメホス等の有機リン系殺虫剤、NAC(カルバリル)、PHC(プロボキスル)、BPMC(フェンブカルブ)、ピリミカルブ、カルボスルファン等のカーバメート系殺虫剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤あるいは殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料、BT剤、昆虫ホルモン剤その他の農業等と混合することによりさらに効力のすぐれた多目的組成物をつくることもでき、また相乗効果も期待できる。

【0126】さらに、例えばピペロニルブトキサイド、サルホキシサイド、サフロキサソ、NIA-16824

(O-sec-ブチル-O-プロパルギルフェニルホスホネート)、DEF (S, S, S-トリブチルホスホトリチオエート) 等のピレスリン用共力剤として知られているものを加えることにより、この効力を高めることもできる。

【0127】また、本発明化合物は、光、熱、酸化等に安定性が高いが、必要に応じ酸化防止剤あるいは、紫外線吸収剤、例えばBHT、BHAのようなフェノール類、 α -ナフチルアミン等のアリールアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物を安定剤として適宜加えること

によって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0128】本発明組成物中における有効成分含有量は、製剤形態、施用方法その他の条件により異なり場合によっては有効成分化合物のみでよいが通常は0.02~95% (重量) 好ましくは0.05~80% (重量) の範囲である。

【0129】本発明の組成物の使用量は、剤形、施用する方法、時期、その他の条件によって変るが、農園芸用剤、森林害虫用剤及び牧野害虫用剤は通常10アール

当り有効成分量で0.5~300g、好ましくは2~200gが使用され、衛生害虫用剤は通常1m² 当り有効成分量で1~200mg、好ましくは1~100mgが使用される。例えば粉剤は10アールあたり有効成分で1~120g、粒剤は有効成分で5~300g、また乳剤、水和剤、フロアブル剤、顆粒水和剤、EW (emulsion in water) 剤は有効成分で0.5~100gの範囲である。しかしながら特別の場合には、これらの範囲を超えることが、又は下まわることが可能であり、また時には必要でさえある。

【0130】また、寄生虫の防除のために、本発明の一般式(I)の化合物を使用する場合、体重につき、0.1~200mg/kgに相当する投与量で用いることができる。与えられた状態に対する正確な投与量は、日常的に決定することができ、種々の因子、例えば、用いられる物質、寄生虫の種類、用いられる配合及び寄生虫にかかったヒトあるいは動物の状態に依存する。

【0131】本発明の殺虫組成物の適用できる具体的な害虫名を挙げる。

【0132】半翅目(Hemiptera) から例えばツマグロヨコバイ(Nephotettix cincticeps)、セジロウンカ(Sogatella furcifera)、トビイロウンカ(Nilaparvata lugens)、ヒメトビウンカ(Laodelphax striatellus)、ホソヘリカメムシ(Riptortus clavatus)、ミナミアオカメムシ(Nezara viridula)、ナシグンバイ(Stephanitis nashi)、オンシツコナジラミ(Trialetodes vaporariorum)、ワタアブラムシ(Aphis gossypii)、モモアカアブラムシ(Myzus persicae)、ヤノカネカイガラムシ(Unaspis yanonensis)、鱗翅目(Lepidoptera) から例えばキンモンホソガ(Phyllonoryct

er ringoneella)、コナガ(Plutella xylostella)、ワタミガ(Promalactis inonisea)、コカクモンハマキ(Adoxophyes orana)、マメシクイガ(Leguminivora glycinivorella)、コブノメイガ(Cnaphalocrocis medinalis)、ニカメイガ(Chilo suppressalis)、アワノメイガ(Ostrinia furnacalis)、ヨトウガ(Mamestra brassicae)、アワヨトウ(Pseudaletia separata)、ハスモンヨトウ(Spodoptera litura)、イネツトムシ(Parnara guttata)、モンシロチョウ(Pieris rapae-crucivora)、ヘリオチス(Heliothis spp.)、ヤガ(Agrodis spp.)、Helicoverpa spp.、鞘翅目[Coleoptera] から例えばドウガネブイブイ(Anomala cuprea)、マメコガネ(Popillia japonica)、イネゾウムシ(Echinocnemus scameus)、イネミズゾウムシ(Lissorhoptrus oryzophilus)、イネドロオウムシ(Oulema oryzae)、ヒメマルカツオブシムシ(Anthrenus verbasci)、コクヌスト(Tenebrio molitor)、コクゾウムシ(Sitophilus zeamais)、ニジユウヤホシテントウ(Henosepilachna vigintioctopunctata)、アズキゾウムシ(Callosobruchus chinensis)、マツノマダラカミキリ(Monochamus alternatus)、ウリハムシ(Aulacophora femoralis)、レブチノタルサ・テセムリネアタ(Leptiontarsus decemlineatus)、フェドン・コクレアリアエ(Phaedon cochlearius)、ジアプロチカ(Diabrotica spp.)、膜翅目[Hymenoptera] として、例えばカブラハバチ(Athalia rosae japonensis)、ルリチュウレンジハバチ(Argesimilis)、双翅目[Diptera] としては例えばネッタイエカ(Culex pipiens fatigans)、ネッタイシマカ(Aedes aegypti)、ダイズサヤタマバエ(Asphondylia sp.)、タネバエ(Hylemya platura)、イエバエ(Musca domestica vicina)、ウリミバエ(Dacus cucurcitae)、イネハモグリバエ(Agromyza oryzae)、キンバエ(Lucilia spp.)、隠翅目[Aphaniptera] としてヒトノミ(Pulex irritans)、ケオプスネズミノミ(Xenopsylla cheopis)、イヌノミ(Ctenocephalides canis)、総翅目[Thysanoptera] としてチャノキイロアザミウマ(Scirtothrips dorsalis)、ネギアザミウマ(Thrips tabaci)、ミナミキイロアザミウマ(Thrips palmi)、イネアザミウマ(Baliothrips bifurmis)、シラミ目[Anoplura] として、例えばコロモジラミ(Pediculus humanus corporis)、ケジラミ(Phthirus pubis)、チャタテムシ[Psocoptera] として、例えばコチャタテ(Trogium pulsatorium)、ヒラタチャタテ(Liposcelis bostrychophilus)、直翅目[Orthoptera] としてケラ(Gryllotalpa africana)、トノサマバタ(Locusta migratoria)、コバネイナゴ(Oxya yezoensis)、チャバネゴキブリ(Blattella germanica)、クロゴキブリ(Peperia fuliginosa)。

【0133】また、本発明の殺虫組成物が適用できる、

ヒトを苦しめる最も重要な寄生虫及びそれによる病気を次の表34に要約するが、これらに限定されるものではない。

* [0134]

[表34]

*

病 名	生 物
Bilharziosis又は Schistosomiasis	Schistosoma mansoni S. Japonicum S. Haematobium (住血吸虫、吸虫)
Ancylostomiasis	Necator americanus, Ancylostoma duodenale (鉤虫、線虫)
Ascariasis	Ascaris lumbricoides (回虫、線虫)
Filariasis又は elephantiasis	Wuchereria bancrofti Brugia malayi (線虫)
Onchocerciasis又は river blindness Loiasis	Onchocerca volvulus (線虫) Loa loa (眼糸状虫、線虫)

【0135】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【0136】

【実施例1】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(3-クロロ-2, 2-ジメチルプロピル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)ヒドラジド0.302 mgをN, N-ジメチルホルムアミド5mlに溶解し、触媒量の酢酸と3-クロロ-2, 2-ジメチルプロピオンアルデヒド210mgを加えた。反応液を室温で2時間攪拌した後、氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水MgSO₄で乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物にアセトニトリル15ml、酢酸1ml、次いでシアノ水素化ホウ素ナトリウム110mgを加え、室温で2時間攪拌した。さらにシアノ水素化ホウ素ナトリウム39mgを追加して30分間攪拌した後、反応液を10%水酸化ナトリウム水溶液にかけ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(3-クロロ-

2, 2-ジメチルプロピル)ヒドラジン405mgを得た(収率89.2%)

¹H-NMR(CDCI₃) δ(ppm) 1.05(6H, s), 2.28(3H, s), 2.91(2H, s), 3.50(2H, s), 4.22-4.32(4H, m), 4.78(1H, brs), 6.71(1H, d, J=8.4Hz), 6.86(1H, d, J=8.4Hz), 7.18(1H, s).

【0137】

【実施例2】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(3-クロロ-2, 2-ジメチルプロピル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(3-クロロ-2, 2-ジメチルプロピル)ヒドラジン202mgに塩化メチレン2ml、トリエチルアミン0.11ml、3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド145mgを加え、室温で1時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水MgSO₄で乾燥した。溶媒を留去し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(3-クロロ-2, 2-ジメチルプロピル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン284mgを得た(収率98.3%)

¹H-NMR(CDCI₃) δ(ppm) 1.14(6H, s), 1.96(3H, s), 2.2

9(6H, s), 3.53(2H, s), 3.82(2H, brs), 4.18-4.28(4H, m), 6.40(1H, brs), 6.61(1H, d, J=8.4Hz), 7.03(1H, s), 7.07(2H, s), 7.69(1H, s).

【0138】

【実施例3】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-メチル-2-メトキシプロピル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)ヒドラジド0.50gにメタノール10ml、酢酸10ml、次いで、2-クロロ-2-メチルプロピオンアルデヒド0.51gを加え、室温で6時間撹拌した。その後反応液にシアノ水素化ホウ素ナトリウム0.32gを加え、室温で終夜撹拌した。反応液に酢酸エチル、飽和重曹水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し、残留物0.76gを得た。この残留物0.63gに塩化メチレン5ml、トリエチルアミン0.34mlを加えた後、氷冷下に3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド0.34gを加え、室温で1時間撹拌した。反応液に塩化メチレンを加え、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー次いで再結晶(エタノール)により精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-メチル-2-メトキシプロピル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン0.22gを得た(収率26%)。

【0139】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 1.28(6H, s), 1.98(3H, s), 2.29(6H, s), 3.21(3H, s), 3.15(1H, brs), 4.18-4.28(4H, m), 4.55(1H, brs), 6.52(1H, d, J=8.4Hz), 6.62(1H, d, J=8.4Hz), 7.00(1H, s), 7.13(2H, s), 7.97(1H, s).

【0140】

【実施例4】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(1-エトキシカルボニル-1-メチルエチル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)ヒドラジド7.0gにN, N-ジメチルホルムアミド70ml、炭酸カリウム9.38g、エチル2-プロモ-2-メチルプロピオネート28.5ml及び触媒量のヨウ化カリウムを加え90℃で10時間撹拌した。反応液を氷水にかけ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(1-エトキシカルボニル-1-メチルエチル)ヒドラジン8.2gを得た(収率75%)。

【0141】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 1.26(3H, t, J=

7.2Hz), 1.41(6H, s), 2.25(3H, s), 4.16(2H, q, J=7.2Hz), 4.22-4.29(4H, m), 4.93(1H, brs), 6.69(1H, d, J=8.4Hz), 6.85(1H, d, J=8.4Hz), 7.43(1H, s).

【0142】

【実施例5】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(1-エトキシカルボニル-1-メチルエチル)ヒドラジン7.0gを乾燥エーテル300mlに溶かし、氷冷下、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド(1.0Mヘキサン溶液)110mlを加えた。氷冷下で30分撹拌した後、反応液を氷水に注ぎ、得られた混合物をセライトでろ過した。ろ液を酢酸エチルで抽出し、有機層を水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水Na₂SO₄で乾燥後、溶媒を留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)ヒドラジン3.3gを得た(収率54%)。

【0143】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 1.07(6H, s), 2.27(3H, s), 3.27(2H, s), 3.84(2H, brs), 4.23-4.32(4H, m), 6.72(1H, d, J=8.4Hz), 6.86(1H, d, J=8.4Hz), 7.30(1H, brs).

【0144】

【実施例6】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)ヒドラジン1.0gに塩化メチレン8ml、トリエチルアミン0.60ml及び3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド0.71gを加え、室温で1時間30分撹拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン1.1gを得た(収率75%)。

【0145】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 1.44(3H, s), 1.57(3H, s), 1.98(3H, s), 2.28(6H, s), 3.55(1H, d, J=11.8Hz), 4.18-4.27(4H, m), 4.34(1H, d, J=11.8Hz), 6.06(1H, d, J=8.4Hz), 6.54(1H, d, J=8.4Hz), 7.01(1H, s), 7.04(3H, s), 7.68(1H, s).

【0146】

【実施例7】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(1-ホルミル-1-メチルエチル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)ヒドラジン210mgをピリジニウムクロクロメート(PCC, 116mg)の塩化メチレン(3ml)けんだく液に加えた。反応液を室温で1時間30分攪拌した後、PCC148mgを追加し、室温で終夜攪拌した。反応液をセライトでろ過し、ろ液を濃縮した。残留物を薄層シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(1-ホルミル-1-メチルエチル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン127mgを得た(収率60.8%)。

【0147】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 1.41(3H, s), 1.62(3H, s), 2.01(3H, s), 2.28(6H, s), 4.20-4.28(4H, m), 6.33(1H, d, J=8.4Hz), 6.60(1H, d, J=8.4Hz), 7.05(1H, s), 7.13(2H, s), 7.72(1H, s), 9.66(1H, s).

【0148】

【実施例8】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[2-(3, 5-ジメチルベンゾイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)ヒドラジン85mlをピリジン1.5mlに溶かし、3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド58mgを加えて、室温で終夜攪拌した。その後、触媒量の4-ジメチルアミノピリジンと3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド118mgを追加し、室温で45分間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[2-(3, 5-ジメチルベンゾイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジンを65mg(収率39%)、N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[2-(3, 5-ジメチルベンゾイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]ヒドラジンを33mg(収率26%)を得た。

【0149】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm)

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[2-(3, 5-ジメチルベンゾイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-N'-(3, 5-

ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

1.53(3H, s), 1.87(3H, s), 1.95(3H, s), 2.24(6H, s), 2.34(6H, s), 4.17-4.25(4H, m), 4.66(1H, d, J=11.4Hz), 4.71(1H, d, J=11.4Hz), 6.21(1H, d, J=8.4Hz), 6.55(1H, d, J=8.4Hz), 6.98(1H, s), 7.05(2H, s), 7.22(1H, s), 7.67(2H, s), 7.83(1H, s).

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[2-(3, 5-ジメチルベンゾイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]ヒドラジン1.26(6H, s), 2.31(3H, s), 2.35(6H, s), 4.22-4.32(6H, m), 6.73(1H, d, J=8.4Hz), 6.95(1H, d, J=8.4Hz), 7.20(1H, s), 7.59(1H, s), 7.67(2H, s).

【0150】

【実施例9】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α, α-ジメチルベンジル)ヒドラジン及びN, N'-ジ-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α, α-ジメチルベンジル)ヒドラジン

α, α-ジメチルベンジルヒドラジンしゅう酸塩1.00gのトルエン(30ml)けんだく液に96%水酸化ナトリウム(0.35g)の水溶液(0.7ml)を加え、室温で30分間攪拌した。この混合液に5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボニルクロライド(0.99g)のトルエン溶液(10ml)を氷冷下に加え、室温で3時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α, α-ジメチルベンジル)ヒドラジンを742mg(収率54.7%)、及びN, N'-ジ-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α, α-ジメチルベンジル)ヒドラジンを303mg(収率14.4%)を得た。

【0151】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm)

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α, α-ジメチルベンジル)ヒドラジン
1.56(6H, s), 2.18(3H, s), 4.19-4.29(4H, m), 5.28(1H, br s), 6.64(1H, d, J=8.4Hz), 6.73(1H, d, J=8.4Hz), 6.72(1H, br s), 7.22-7.40(3H, m), 7.53-7.59(2H, m).

N, N'-ジ-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α, α-ジメチルベンジル)ヒドラジン

1.81(3H, s), 1.90(3H, s), 2.01(3H, s), 2.21(3H, s), 4.17-4.28(8H, m), 5.94(1H, d, J=8.4Hz), 6.52(1H, d, J=8.4Hz), 6.64(1H, d, J=8.4Hz), 6.78(1H, d, J=8.4Hz), 7.22-7.30(2H, m), 7.35-7.42(2H, m), 7.60-7.65(2H, m).

【0152】

【実施例10】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α , α -ジメチルベンジル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α , α -ジメチルベンジル)ヒドラジン 220 mg に塩化メチレン 8 ml、トリエチルアミン 0.113 ml、次いで 3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド 125 mg を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水 Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的の N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(α , α -ジメチルベンジル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン 288 mg を得た (収率 92.9%)。

【0153】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 1.83(3H, s), 1.87(3H, s), 1.99(3H, s), 2.26(6H, s), 4.17-4.24(4H, m), 6.00(1H, d, J=8.4Hz), 6.51(1H, d, J=8.4Hz), 6.98(1H, s), 7.10(2H, s), 7.23-7.30(2H, m), 7.36-7.43(2H, m), 7.60-7.66(2H, m)。

【0154】

【実施例11】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[1-(2-フリル)エチル]ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)ヒドラジド 207 mg にメタノール 5 ml、触媒量の酢酸及び 2-アセチルフラン 0.120 ml を加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、反応液に酢酸 1 ml 及びシアノ水素化ホウ素ナトリウム 64 mg を加え、室温で 3 時間攪拌した。シアノ水素化ホウ素ナトリウム 43 mg を追加し、室温で 1 時間 30 分攪拌した後、反応液を 10% 水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水 Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的の N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[1-(2-フリル)エチル]ヒドラジン 274 mg を得た (収率 91.2%)。

【0155】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 1.48(3H, d, J=6.7Hz), 2.26(3H, s), 4.23-4.40(5H, m), 6.24(1H, d, J=3.2Hz), 6.33(1H, dd, J=3.2Hz, 1.8Hz), 6.70(1H, d, J=8.4Hz), 6.81(1H, d, J=8.4Hz), 7.08(1H, s), 7.38-7.40(1H, m)。

【0156】

【実施例12】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[1-(2-フリル)エチル]-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[1-(2-フリル)エチル]ヒドラジン 238 mg に塩化メチレン 4 ml、トリエチルアミン 0.130 ml 及び 3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド 182 mg を加え、室温で 15 分間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水 Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的の N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-[1-(2-フリル)エチル]-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン 298 mg を得た (収率 87.5%)。

【0157】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 1.68(3H, d, J=7.0Hz), 1.95(3H, s), 2.30(6H, s), 4.17-4.26(4H, m), 6.00(1H, brs), 6.36(1H, s), 6.58(1H, d, J=8.1Hz), 7.03(1H, s), 7.13(1H, brs), 7.19(2H, s), 7.41(1H, s)。

【0158】

【実施例13】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-プロモアリル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)ヒドラジド 200 mg に N, N-ジメチルホルムアミド 3 ml、炭酸カリウム 277 mg、及び 2, 3-ジプロモプロペン 0.150 ml を加え、室温で 2 時間 30 分攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水 Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的の N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-プロモアリル)ヒドラジン 102 mg を得た (収率 32.4%)。

【0159】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 2.28(3H, s), 3.81(2H, s), 4.23-4.32(4H, m), 5.02(1H, brs), 5.64(1H, d, J=1.7Hz), 5.89(1H, d, J=1.7Hz), 6.72(1H, d, J=8.4Hz), 6.86(1H, d, J=8.4Hz), 7.15(1H, s)。

【0160】

【実施例14】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-プロモアリル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-プロモアリル)ヒドラジン 81 mg に塩化メチレン 3 ml、トリエチルアミン 0.042 ml、3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド 60 mg を加え、室温で 30 分間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。溶媒を留去し、残留物を薄層シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的の N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(2-プロモアリル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン 50

— (3, 5-ジメチルベンゾイル) ヒドラジン 115 mgを得た (収率100%)。

【0161】¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm) 2.03(3H, brs), 2.31(6H, s), 4.20-4.30(4H, m), 4.71(2H, brs), 5.71(1H, s), 5.95(1H, s), 6.42(1H, brs), 6.60-6.66(1H, m), 7.07(1H, s), 7.17(2H, s), 7.57(1H, brs)。

【0162】

【実施例15】

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (テトラヒドロ-4H-ピラン-4-イ 10
ル) ヒドラジン

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) ヒドラジド 300 mg にメタノール 6 ml、酢酸 1 滴及びテトラヒドロ-4H-ピラン-4-オン 0.16 ml を加え、室温で2時間30分攪拌した。その後、酢酸 1 ml を追加し室温で1時間攪拌した。さらにテトラヒドロ-4H-ピラン-4-オンを0.67 ml 追加し、室温で1時間30分攪拌した。反応液を10%水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄ で乾燥した。溶媒を留去し、残留物 426 mg を得た。得られた 20
残留物にメタノール 10 ml、酢酸 1.5 ml 次いでシアノ水素化ホウ素ナトリウム 138 mg を加え、室温で2時間30分攪拌した。反応液を10%水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水MgSO₄ で乾燥した。溶媒を留去し目的のN- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (テトラヒドロ-4H-ピラン-4-イ 30
ル) ヒドラジンを417 mg 得た (収率99.3%)。

【0163】¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm) 1.43-1.63(2H, m), 1.81-1.92(2H, m), 2.29(3H, s), 3.10-3.27(1H, m), 3.43(2H, td, J=11.4Hz, Jd=2.2Hz), 3.96-4.05(2H, m), 4.23-4.33(4H, m), 4.84(1H, brs), 6.72(1H, d, J=8.4Hz), 6.88(1H, d, J=8.4Hz), 7.13(1H, s)。

【0164】

【実施例16】

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (テトラヒドロ-4H-ピラン-4-イ 40
ル) -N' - (3, 5-ジメチルベンゾイル) ヒドラジン

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (テトラヒドロ-4H-ピラン-4-イ 50
ル) ヒドラジン 303 mg に塩化メチレン 6 ml、トリエチルアミン 0.17 ml、次いで3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド 245 mg を加え、室温で1時間30分攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水MgSO₄ で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN- (5-メ

チル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (テトラヒドロ-4H-ピラン-4-イ 60
ル) -N' - (3, 5-ジメチルベンゾイル) ヒドラジン 386 mg を得た (収率87.5%)。

【0165】¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm) 1.70-2.00(4H, m), 2.03(3H, s), 2.30(6H, s), 3.46-3.60(2H, m), 4.01-4.10(2H, m), 4.21-4.30(4H, m), 4.72(1H, brs), 6.48(1H, brs), 6.63(1H, d, J=8.1Hz), 7.05(1H, s), 7.12(2H, s), 7.38(1H, s)。

【0166】

【実施例17】

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (1-インダニル) ヒドラジン

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) ヒドラジン 203 mg にメタノール 5 ml、1-インダノン 215 mg 及び触媒量の酢酸を加え室温で4時間攪拌した。反応液にメタノール 3 ml、酢酸 1 ml、次いでシアノ水素化ホウ素ナトリウム 89 mg を加え室温で2時間攪拌した。その後シアノ水素化ホウ素ナトリウム 63 mg を追加し、室温で終夜攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。水層は飽和重そう水で中和し、酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ飽和食塩水で洗浄し、無水MgSO₄ で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (1-インダニル) ヒドラジン 309 mg を得た。 (収率97.7%)。

【0167】¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm) 2.00-2.17(1H, m), 2.22-2.40(1H, m), 2.78-2.93(1H, m), 3.03-3.19(1H, m), 3.47(1H, brs), 4.23-4.31(4H, m), 4.64(1H, dd, J=7.0 and 4.0Hz), 6.70(1H, d, J=8.4Hz), 6.83(1H, d, J=8.4Hz), 7.17-7.29(3H, m), 7.42-7.46(1H, m)。

【0168】

【実施例18】

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (1-インダニル) -N' - (3, 5-ジメチルベンゾイル) ヒドラジン

N- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (1-インダニル) ヒドラジン 279 mg に塩化メチレン 5 ml、トリエチルアミン 0.180 ml、次いで3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド 214 mg を加え、室温で1時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄ で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN- (5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ) -N' - (1-インダニル) -N' - (3, 5-ジメチルベンゾイル) ヒドラジン 378 mg を得た (収率96.1%)。

【0169】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 1.80(3H, brs), 2.30(6H, s), 2.30-2.65(2H, m), 2.82-3.13(2H, m), 4.17(4H, s), 5.89(1H, brs), 6.32(1H, brs), 6.48(1H, brs), 7.04-7.40(8H, m).

【0170】

【実施例19】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(ノルボルナン-2-イル)ヒドラジン 10
N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)ヒドラジド300mgにメタノール10ml、酢酸1滴及び2-ノルボルナノン191mgを加え、室温で1時間撹拌した。反応液に酢酸1ml及びシアノ水素化ホウ素ナトリウム136mgを加え、室温で終夜撹拌した。反応液を10%水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水MgSO₄で乾燥した。溶媒を留去し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(ノルボルナン-2-イル)ヒドラジ 20
ンの粗生成物451mgを得た。

【0171】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 0.78-0.88(1H, m), 1.25-2.35(9H, m), 2.28(3H, s), 2.54(2H, brs), 3.46-3.56(1H, m), 4.24-4.31(4H, m), 6.72(1H, d, J=8.4Hz), 6.84(1H, d, J=8.4Hz).

【0172】

【実施例20】

N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(ノルボルナン-2-イル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジン 30
N-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(ノルボルナン-2-イル)ヒドラジン348mgに塩化メチレン3ml、トリエチルアミン0.19ml、次いで3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド272mgを加え、室温で2時間30分撹拌した。反応液に水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のN-(5-メチル-1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボ)-N'-(ノルボルナン-2-イル)-N'-(3, 5-ジメチルベンゾイル)ヒ 40
ドラジン439mgを得た(収率87.8%)。

【0173】¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm) 1.20-2.00(12H, m), 2.30(6H, s), 2.49と3.79(1H, brs), 4.20-4.27(4H, m), 4.33と4.78(1H, brs), 6.36(1H, brs), 6.60(1H, d, J=8.4Hz), 7.02と7.07(2H, s), 7.11と7.16(1H, s), 7.42と7.50(1H, s).

【0174】

【製剤例】次に殺虫組成物を製剤例を用いて具体的に説明する。

【0175】

【製剤例1】(乳剤)

化合物2の10部をジメチルスルフォキシド60部に溶解し、アルキルフェノール酸化エチレン縮合物とアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムおよびポリオキシエチレン化ヒマシ油を混合して乳剤とした。本剤は水で希釈し散布剤として使用する。

【0176】

【製剤例2】(水和剤)

化合物2の20部にホワイターカーボン10部、カオリン20部、クレー22.5部、珪藻土20部を混合し、さらにアウエン酸ソーダとジナフチルメタンスルホン酸ナトリウムの混合物7.5部を混合して微粉碎して水和剤を得た。本剤は水で希釈し散布液として使用する。

【0177】

【製剤例3】(粉剤)

化合物1の0.5部にホワイターカーボン2部とタルク及び炭酸カルシウムの混合物を加え混合粉碎して粉剤とした。本剤はこのまま散布して使用する。

【0178】

【製剤例4】(粒剤)

化合物番号8の化合物2部をベントナイト微粉末48部、タルク48部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部と混合した後、水を加え均等になるまで混練する。次に射出成型機を通して造粒し、整粒機、乾燥機篩を通すことにより粒径0.6~1mmの粒剤とした。本剤は直接水田面および土壌面に散粒して使用する。

【0179】

【製剤例5】(油剤)

30 化合物1の0.1部をジメチルスルフォキシド5部に溶解し、ピペロニルブトキシド0.5部と白灯油92.4部を混合して油剤を得た。本剤はこのまま使用する。

【0180】

【試験例】次に本発明の殺虫組成物が優れた作用性を示すことを具体的に試験例を挙げて説明する。

【0181】

【試験例1】コナガに対する効果(茎葉浸漬法)

本発明化合物の20%水和剤あるいは10%乳剤を製剤例1および2に従って製造し、供試薬剤とした。対照薬剤としてMEP50%乳剤、サイパーメスリン6%乳剤を用いた。

50 【0182】試験方法:キャベツ本葉10枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬剤の有効成分が400ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に入れ、コナガ3令幼虫10頭を放虫した。容器には小穴を5~6ヶ所あけたふたをして、25℃の定温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は2連の平均値で表35に示した。なお、このコナガは感受性系統の上尾産を用い

た。

【0183】

【表35】

供試化合物	死虫率 (%)
2	100
14	100
38	100
39	100
40	100
47	100
48	100
49	100
53	100
57	100
61	100
64	100
69	100
72	100
77	100
79	100
82	100
87	100
88	100
89	100
90	100
91	100
92	100
93	100
97	100
105	100
106	100
107	100
108	100
109	100
113	100
119	100

【0184】

【試験例2】 ハスモンヨトウに対する効果

本発明化合物の20%水和剤あるいは10%乳剤を製剤例1および2に従って製造し、供試薬剤とした。

【0185】試験方法：キャベツ本葉10枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬剤の有効成分が400ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に処理葉を2枚入れ、ハスモンヨトウ3令幼虫5頭を容器中に放虫した。容器には小穴を5~6ヶ所あけたふたをして25℃の定温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は3連の平均値で表36に示した。

【0186】

【表36】

20

30

供試化合物	死虫率 (%)
2	100
39	100
40	100
47	100
48	100
53	100
57	100
61	100
64	100
69	100
77	100
79	100
82	100
87	100
88	100
91	100
107	100
108	100

40

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 323/62

C 07 D 319/18

327/06

識別記号

庁内整理番号

7419-4H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 沢田 善宏
滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会
社内
(72)発明者 横井 進二
滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会
社内

(72)発明者 杉▲崎▼ 弘康
東京都大田区大森西2-6-11
(72)発明者 柳 幹夫
埼玉県桶川市川田谷4265-3
(72)発明者 渡部 哲夫
埼玉県上尾市小敷谷880-33
(72)発明者 榊井 昭夫
埼玉県大宮市南中野1-14